

STEFAN BRZEZIŃSKI¹⁾, MARIAN ŻENKIEWICZ^{2)*)}, STEFAN POŁOWIŃSKI³⁾, DOROTA KOWALCZYK¹⁾, IWONA KARBOWNIK¹⁾, STANISŁAW LUTOMIRSKI⁴⁾, GRAZYNA MALINOWSKA¹⁾

Zastosowanie wyładowań koronowych do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów poliestrowych

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań oddziaływania wyładowań koronowych, generowanych przez skonstruowany przez nas zestaw urządzeń (PZU) do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów polimerowych, na właściwości warstwy wierzchniej tkaniny poliestrowej (PET). Oceniono wpływ jednostkowej energii (E_j) tych wyładowań na kąt zwilżania i swobodną energię powierzchniową, włoskowatość, wybarwialność barwnikiem testowym, ilość grup kwasowych i zawartość tlenu w warstwie wierzchniej oraz na zmiany struktury geometrycznej powierzchni włókien badanego materiału. Stwierdzono, że wyładowania koronowe pochodzące z PZU powodują znaczną poprawę zwilżalności modyfikowanej tkaniny, zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej, a zwłaszcza jej składowej polarnej oraz wzrost włoskowatości. Wyładowania te stymulują również powstawanie grup kwasowych oraz zwiększają zawartość tlenu w warstwie wierzchniej, a także wpływają na wyraźne rozwinięcie powierzchni właściwej włókien, nie zmniejszając przy tym w istotnym stopniu ich wytrzymałości mechanicznej. Badania potwierdziły słuszność przyjętej koncepcji konstrukcyjnej i funkcjonalnej zestawu urządzeń do wyładowań koronowych (PZU) umożliwiającej uzyskanie efektów modyfikowania bez istotnych uszkodzeń włókien modyfikowanego materiału.

Słowa kluczowe: włókiennicze materiały polimerowe, modyfikowanie warstwy wierzchniej, wyładowania koronowe, urządzenia do wyładowań koronowych, właściwości.

APPLICATION OF CORONA DISCHARGE TO MODIFY THE SURFACE LAYER OF POLYESTER TEXTILES

Summary — The results of investigations of the effects of corona discharge, generated by a tool set (PZU) constructed by us to modify the surface layers of polymeric textiles, on the properties of surface layer of polyester (PET) fabric are presented. The effects of unit energy (E_j) of corona discharge on the following factors were evaluated: contact angle and surface free energy (Table 1), capillarity (Fig. 1), dyeability with a test dye (Table 2, Fig. 2), acidic groups' amount (Fig. 3), oxygen content at a surface layer (Fig. 4) and changes of geometrical structures of the fibers' surfaces of a material tested (Fig. 5). It was found that corona discharge coming from PZU caused a significant improvement in wettability, increase in surface free energy, especially its polar component, and growth in capillarity of the fabric modified. The corona discharge stimulated also the formation of acidic groups and increase in oxygen content in the surface layer. It also caused a significant specific surface development of a fiber without visible deterioration of mechanical strength. The investigations results confirmed that the design and functional quality of our corona discharge set were appropriate and the set made possible the modification of the fibers without substantial damages of the fibers of material modified.

Key words: polymer textiles, surface layer modification, corona discharge, corona discharge units, properties.

W poprzednim artykule [1] analizowaliśmy problemy związane z modyfikowaniem warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów polimerowych (WMP) za

¹⁾ Instytut Włókiennictwa, Zakład Naukowy Niekonwencjonalnych Technik i Wyrobów Włókienniczych, ul. Gdańska 118, 90-520 Łódź.

²⁾ Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz.

³⁾ Politechnika Łódzka, Katedra Chemii Fizycznej Polimerów, ul. Żeromskiego 116, 99-924 Łódź.

⁴⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

pomocą plazmy niskotemperaturowej, a w szczególności przy użyciu wyładowań koronowych. Zaprezentowaliśmy wyniki wstępnych badań dotyczących modyfikacji WMP tą metodą przeprowadzonych z wykorzystaniem skonstruowanego przez nas laboratoryjnego (LZU) oraz prototypowego (PZU) zestawu urządzeń. Na tej podstawie udoskonalono konstrukcję PZU, dzięki czemu m.in. wyeliminowano strimery (kanały plazmy) o dużej mocy powstające podczas wyładowań koronowych. Pozwoliło to na zastosowanie energii modyfikowania (E_j) o dużej wartości jednostkowej (energii wyła-

dowań koronowych przypadającej na jednostkę powierzchni modyfikowanego materiału). Tym samym stworzono warunki umożliwiające modyfikowanie warstwy wierzchniej WMP i nie powodujące jej uszkodzeń termicznych.

W niniejszej publikacji prezentujemy wyniki badań nad wpływem wartości E_i na zmiany wybranych właściwości tkaniny poliestrowej. Przedmiotem oceny były: kąt zwilżania, swobodna energia powierzchniowa, włoskowatość, wybarwialność barwnikiem testowym, ilość grup kwasowych i zawartość tlenu w warstwie wierzchniej włókien oraz struktura geometryczna ich powierzchni. Niezależnie od uzyskanych rezultatów stanowiących podstawę do opracowania technologii przemysłowego modyfikowania WMP metodą wyładowań koronowych, efektem prac była także ocena funkcjonalności PZU oraz jego udoskonaleń wprowadzanych w toku badań. Wnioski zostaną wykorzystane do przygotowania przemysłowej wersji zestawu urządzeń do modyfikowania warstwy wierzchniej WMP.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiał

Przedmiotem badań była odzieżowa tkanina poliestrowa typu jedwabnego, wytworzona z wielowłókiennych jedwabów teksturowanych otrzymanych z poli(tereftalanu etylenu) (PET) w warunkach przemysłowych (ZPJ Wistil S.A., Kalisz), oznaczona symbolem 5235, o masie powierzchniowej 80 g/m^2 . Osnowę tej tkaniny stanowi jedwab dtex 84f48, bezskrętowy, szczepiany punktowo, wątkiem natomiast jest bezskrętowy jedwab dtex 150f215. Tkaninę wstępnie prano i stabilizowano termicznie w gorącym powietrzu ($t = 20 \text{ s}$, temp. = $185 \text{ }^\circ\text{C}$).

Wybór tkaniny z włókien PET był podyktowany przede wszystkim jej szerokim zastosowaniem w przemyśle odzieżowym, technice i medycynie a także potrzebą opracowania nowoczesnych metod wytwarzania takich grup wyrobów wynikającą z dynamicznego rozwoju tej gałęzi przemysłu [2, 3].

Aparatura

Przeprowadzenie badań wymagało zastosowania zarówno konwencjonalnych, jak i specjalistycznych technik badawczych. Najważniejsza wykorzystywana przy tym aparatura badawcza to:

— Zestawy LZU i PZU (Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych Metalchem, Toruń) służące do modyfikowania warstwy wierzchniej WMP za pomocą wyładowań koronowych [1].

— Tensjometr Sigma 701 (KSV Instruments Ltd., Finlandia) do pomiarów kąta zwilżania.

— Spektrofotometr CM 2600d (Konica Minolta, Japonia) do przeprowadzenia testu wybarwialności.

— Skaningowy mikroskop elektronowy Vega TS 5135 MM (Tescan, Czechy) wyposażony w mikroanalyzer rentgenowski EDX systemu ISIS Link 300 (Oxford Instruments, Anglia), zastosowany do określania zawartości tlenu w warstwie wierzchniej badanego materiału.

— Napyłarka jonowa JFC 1100 (JEOL, Japonia) wykorzystywana w przygotowaniu próbek do badań metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

— Skaningowy mikroskop elektronowy JSM 35C (JEOL, Japonia) do oceny struktury geometrycznej powierzchni. Mikroskop ten umożliwia powiększenie badanego obszaru od $10\times$ do $180\,000\times$ z rozdzielczością ok. 60 \AA , obniżenie ciśnienia w komorze pomiarowej do poziomu 10^{-1} — 10^{-3} Pa oraz uzyskanie średnicy strumienia elektronów mniejszej niż 80 \AA . Napięcie przyspieszające strumień elektronów można regulować w sposób ciągły do wartości 39 kV .

Metodyka badań

Pomiary kąta zwilżania i obliczenia swobodnej energii powierzchniowej

Kąt zwilżania badanych materiałów wyznaczano metodą dynamiczną przy użyciu tensjometru, rejestrując siłę działającą na próbkę zanurzoną i wynurzającą z cieczy pomiarowej z jednakową prędkością. Jak wiadomo, w celu obliczenia swobodnej energii powierzchniowej (γ) należy zastosować minimum dwie cieczy pomiarowe o znanych i znacznie różniących się względem siebie wartościach swobodnej energii powierzchniowej, w naszych badaniach wykorzystano wodę dejonizowaną ($\gamma_W = 72,8 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$) i glikol etylenowy ($\gamma_G = 48,0 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$). Próbkę tkaniny o szerokości 1 cm i długości 3 cm mocowano na specjalnych płytkach metalowych połączonych z układem pomiarowym tensjometru, a następnie z prędkością $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ zanurzano i wynurzano je z cieczy pomiarowej.

Na podstawie uzyskanych wartości kąta zwilżania obliczano swobodną energię powierzchniową metodą Wu (średniej harmonicznej) wg równań (1)—(3) [4, 5]:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \Theta_L \quad (1)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (2)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \cdot \gamma_S^d \cdot \gamma_L^d \cdot (\gamma_S^d + \gamma_L^d)^{-1} - 4 \cdot \gamma_S^p \cdot \gamma_L^p \cdot (\gamma_S^p + \gamma_L^p)^{-1} \quad (3)$$

gdzie: γ_S — swobodna energia powierzchniowa badanego materiału, γ_{SL} — swobodna energia międzyfazowa układu badany materiał/ciecz pomiarowa, γ_L — swobodna energia powierzchniowa cieczy pomiarowej, $\gamma_S^d, \gamma_S^p, \gamma_L^d, \gamma_L^p$ — składowe swobodnej energii powierzchniowej: dyspersyjna (d) i polarna (p) badanego materiału (S) lub cieczy pomiarowej (L), Θ_L — kąt zwilżania badanego materiału cieczą pomiarową.

Wartości kątów zwilżania każdej z próbek przez daną ciecz pomiarową stanowią średnią arytmetyczną

z pięciu pomiarów (wartości kątów napływu i kątów cofania).

Wyznaczanie włoskowatości

Włoskowatość tkanin (będąca miarą jej zwilżalności) określano wg PN-67/P-04633. Stosunkowo dobrą zwilżalność niemodyfikowanej tkaniny, uzasadniającą wybór metody badawczej, potwierdzały wcześniejsze wyniki oceny prędkości rozprywu kropli, uzyskane z analizy obrazu mikroskopowego.

Próbki w postaci pasków o wymiarach 50×250 mm wycinano z tkaniny poliestrowej w kierunku wzdłużnym (osnowa) oraz poprzecznym (wątek). Zanurzano je w wodnym roztworze dichromianu potasu o stężeniu 0,5 %, a po upływie 15 min, za pomocą przymiaru mierzone wysokość, na jaką wzniosła się zabarwiona ciecz. Pomiar włoskowatości wykonywano każdorazowo w odniesieniu do pięciu różnych próbek wyciętych zarówno w kierunku wzdłużnym, jak i poprzecznym materiału. Wynik stanowił średnią arytmetyczną tych pięciu pomiarów.

Włoskowatość (H) obliczano na podstawie wzoru:

$$H = \frac{1}{2n} \sum_{j=1}^n (H_{\min j} + H_{\max j}) \quad (4)$$

gdzie: $H_{\min j}$ — minimalna wysokość (mm) „wzniesienia” roztworu $K_2Cr_2O_7$ w poszczególnej próbce, $H_{\max j}$ — maksymalna wysokość (mm) „wzniesienia” roztworu $K_2Cr_2O_7$ w poszczególnej próbce, n — liczba badanych próbek.

Test wybarwialności

Zmiany chemiczne w warstwie wierzchniej tkaniny poliestrowej polegające na powstawaniu grup kwasowych pod wpływem wyładowań koronowych, oceniano na podstawie testu wybarwialności [6, 7]. Badane próbki zanurzano w wodnym roztworze błękitu metylenowego o stężeniu 10^{-3} M, barwiono je w ciągu 10 min, płukano w wodzie destylowanej i suszono w temperaturze pokojowej. Następnie, metodą spektrofotometryczną określano różnice ich zabarwienia (ΔE) w stosunku do barw wzorca czyli próbki niemodyfikowanej. Pomiar przeprowadzono w układzie barw CIE Lab, z zastosowaniem światła D65 (uśrednione światło dzienne z udziałem ultrafioletu) oraz kąta obserwacji 10° [7]. Wartości oznaczone symbolami „L”, „a” oraz „b” są trzema składowymi opisującymi badaną barwę, mianowicie L — charakteryzuje jasność i przybiera wartości z przedziału od 0 (czern) do 100 (biel), a — odpowiada zmianie barwy od zielonej (wartości ujemne) do czerwonej (wartości dodatnie), natomiast b — zmianie barwy od niebieskiej (wartości ujemne) do żółtej (wartości dodatnie). Wartości L , a , b stanowią średnią arytmetyczną z pięciu pomiarów w różnych miejscach badanej próbki. Na ich podstawie wyznaczano współczynniki Kubelki-Munka (K/S) odnoszące się do poszczególnych próbek. Wartość współczynnika K/S charakteryzującą ilość barwnika (błękitu metylenowego) znajdującą się (po wybarwie-

niu) w warstwie wierzchniej danej próbki jest proporcjonalna do zawartości grup kwasowych w tej warstwie. Współczynniki Kubelki-Munka obliczano wg równania (5):

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (5)$$

gdzie: R — wartość refleksyjności (współczynnika odbicia światła rozproszonego).

Wartości R odczytywano z widma zarejestrowanego za pomocą spektrofotometru, z zastosowaniem długości fali charakterystycznej dla błękitu metylenowego $\lambda = 600$ nm.

Oznaczanie grup kwasowych

Ilość grup kwasowych określano również metodą porównawczą. W tym celu każdą z badanych próbek o masie 1 g zalewano 50 ml wody, a następnie dodawano 5 ml 0,01 M roztworu NaOH. Po 30 min roztwór uzupełniano wodą destylowaną do objętości 100 ml. Miareczkowanie pH-metryczne nadmiaru NaOH, za pomocą 0,01 M roztworu HCl prowadzono przy użyciu elektrody szklanej. Na podstawie otrzymanych krzywych miareczkowania oszacowano zawartość grup kwasowych w 1 gramie masy badanych próbek.

Badania zawartości tlenu

Oznaczanie zawartości tlenu (O/C) w warstwie wierzchniej tkaniny, zdefiniowanej jako iloraz masy atomów tlenu i masy atomów węgla znajdujących się w tej warstwie, wykonano metodą mikroanalizy rentgenowsko-energodispersyjnej (EDX) [8]. Materiał napromieniano wiązką elektronów o energii 20 keV a ciśnienie w komorze pomiarowej wynoszące 10 Pa pozwalało na uniknięcie niekorzystnych efektów ładowania elektrostatycznego próbek. Promieniowanie X generowane pod wpływem tej wiązki przez atomy warstwy wierzchniej tkaniny badano za pomocą mikroskopu skaningowego wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski. Umożliwiał on rejestrację promieniowania X emitowanego przez atomy pierwiastków od berylu do uranu, w tym oczywiście atomy tlenu i węgla, z maksymalną rozdzielczością energetyczną 133 eV dla linii MnK_{α} . Rozdzielczość powierzchniowa EDX wynosiła ok. 0,5 μm , a głębokość badanej warstwy ok. 3 μm . Na podstawie uzyskanych danych wykonano, zgodnie z procedurą opracowaną w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego, jakościową i ilościową analizę składu chemicznego badanej warstwy wierzchniej.

Pomiary prowadzono w pięciu niezależnych obszarach danej próbki, a wynik stanowił średnią arytmetyczną z tych pięciu oznaczeń. Zastosowane powiększenie 100 \times umożliwiała obserwację obszarów o wymiarach rzeczywistych 1,7 mm \times 1,2 mm. Zawartość pierwiastków w badanej warstwie wierzchniej obliczano wykorzystując program SEM Quant z procedurą korekcyjną typu ZAF pozwalającą na osiągnięcie dokładności pomiaru rzędu 1 % [8].

Ocena struktury geometrycznej powierzchni włókien

Zmiany struktury geometrycznej powierzchni próbek pobieranych z dwóch różnych miejsc modyfikowanej tkaniny rejestrowano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W celu odprowadzenia ładunku elektrycznego powstającego w warstwie wierzchniej włókien podczas badania, próbki pokrywano cienką warstwą złota na drodze rozpylania katodowego w napyłarce JFC 1100. Połączane próbki badano w warunkach wysokiej próżni (ok. 10^{-4} Pa), wykorzystując detektor elektronów wtórnych. Napięcie przyspieszające elektrony wynosiło 25 kV.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Jak ustalono w [1], w odniesieniu do badanego materiału i warunków wyładowań koronowych występujących w PZU, graniczna wartość E_j , powyżej której następują już niedopuszczalne uszkodzenia próbki, wynosi ok. $22 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Z tego względu, wszystkie przedstawione dalej wyniki badań dotyczą próbek modyfikowanych wyładowaniami koronowymi o $E_j \leq 22 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Kąty zwilżania i swobodna energia powierzchniowa

Zmierzone kąty zwilżania tkaniny wodą (Θ_W) i glikolem etylenowym (Θ_G) oraz obliczone wartości γ_S , γ_S^d i γ_S^p przedstawia tabela 1. Jak widać, wraz ze wzrostem wartości E_j następuje monotoniczny spadek zarówno Θ_W , jak i Θ_G . Bezwzględne wartości różnic badanych kątów ($|\Theta_W - \Theta_G|$) w przypadku próbek modyfikowanych są niewielkie i nie przekraczają 2° , podczas gdy w odniesieniu do próbki niemodyfikowanej różnica ta jest większa i wynosi $6,2^\circ$. W zastosowanym zakresie E_j wartości kątów Θ_W i Θ_G zmniejszają się o, odpowiednio, ok. 39 i 30 %.

T a b e l a 1. Zależność wartości kątów zwilżania tkaniny wodą (Θ_W) i glikolem etylenowym (Θ_G) oraz swobodnej energii powierzchniowej (γ_S) ze składowymi dyspersyjną (γ_S^d) i polarną (γ_S^p) od jednostkowej energii wyładowań koronowych (E_j)

T a b l e 1. Effect of unit energy (E_j) of corona discharge on contact angles of water (Θ_W) and ethylene glycol (Θ_G) and on surface free energy (γ_S) and its dispersive (γ_S^d) and polar (γ_S^p) components

E_j $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	Kąt zwilżania, deg		γ_S $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ_S^d $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	γ_S^p $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
	Θ_W	Θ_G			
0	65,3	59,1	38,4	12,7	25,7
13,7	58,8	57,4	42,8	12,1	30,8
15,1	54,4	55,8	46,0	12,0	33,9
18,9	52,1	53,5	47,6	12,3	35,5
21,4	39,8	41,6	56,9	13,2	43,7

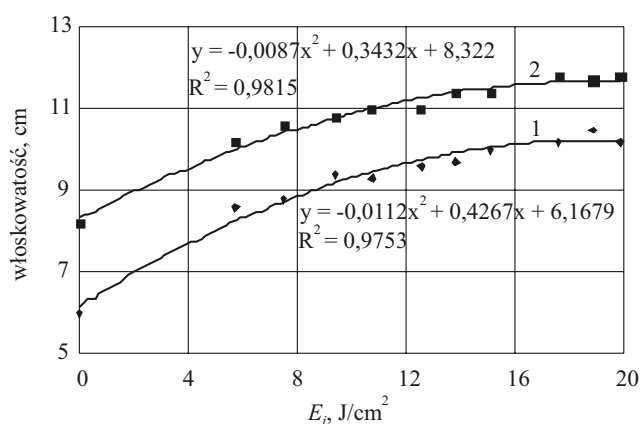
Stwierdzono również monotoniczny wzrost wartości swobodnej energii powierzchniowej. Próbka modyfiko-

wana wyładowaniami o mocy $E_j = 21,4 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ charakteryzowała się wartością γ_S o 48,2 % większą niż próbka niemodyfikowana, a wzrost składowej polarnej γ_S^p wraz ze zwiększającą się energią jednostkową wyładowań sięgał nawet 70 %. Wartość składowej dyspersyjnej γ_S^d praktycznie biorąc nie ulega zmianie i utrzymuje się na poziomie $12\text{--}13 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

Pod wpływem rosnącej energii wyładowań koronowych następuje zatem znaczny wzrost swobodnej energii powierzchniowej badanej tkaniny. Zwiększanie się wartości składowej polarnej (γ_S^p) świadczy o rosnącym, w wyniku modyfikowania, udziale grup polarnych w warstwie wierzchniej materiału.

Włoskowatość

Wpływ jednostkowej energii wyładowań koronowych na włoskowatość tkaniny w kierunku wzdłużnym (osnowa) i poprzecznym (wątek) ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Wpływ jednostkowej energii modyfikowania (E_j) na włoskowatość próbek tkaniny w kierunku: 1 — wzdłużnym (osnowa) i 2 — poprzecznym (wątek)

Fig. 1. Effect of unit energy (E_j) of modification on capillarity of the fabric samples in the directions: 1 — longitudinal (warp) and 2 — transverse (weft)

Jak można zauważyć, włoskowatość w kierunku wzdłużnym jest mniejsza niż w kierunku poprzecznym o ok. 11—37 %. Wraz ze wzrostem wartości E_j włoskowatość w obu kierunkach wzrasta monotonicznie o 70 % (wzdłuż osnowy) i 44 % (wzdłuż wątku), w stosunku do odpowiednich wartości dotyczących tkaniny niemodyfikowanej a jej przebiegi, z dużą dokładnością, można aproksymować wielomianami drugiego stopnia (por. rys. 1).

Analiza wyników wskazuje, że próbki modyfikowane za pomocą wyładowań koronowych charakteryzują się lepszą zwilżalnością niż próbki niemodyfikowane. Wyniki te potwierdzają wnioski z pomiarów kąta zwilżania tkaniny wodą i glikolem etylenowym.

Wybarwialność

Oznaczane w teście wybarwialności parametry L , a , b i ΔE , w zależności od stosowanej energii wyładowań koronowych, zebrano w tabeli 2. Wraz ze zwiększającą się energią E_j następuje liniowy, korzystny wzrost wartości różnicy barw (ΔE) między próbką modyfikowaną a próbką niemodyfikowaną. O dużej różnicy barw mówimy wówczas, gdy spełniona jest nierówność: $\Delta E > 5$. W przedziale stosowanych przez nas wartości E_j (5,7—19,9 J · cm⁻²), ΔE zwiększa się ponad 2,5-krotnie i osiąga wartość 18,6.

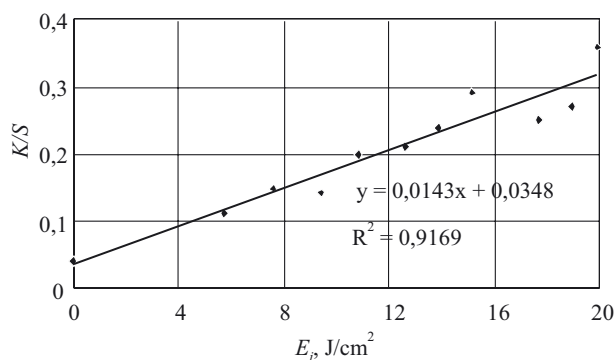
Tabela 2. Zależność stopnia wybarwialności (wartości parametrów L , a , b i ΔE , opis symboli w tekście) od jednostkowej energii wyładowań koronowych (E_j)

Tabela 2. Effect of unit energy (E_j) of corona discharge on dyeability (values of L , a , b , and ΔE , explanation of the symbols in the text)

E_j , J · cm ⁻²	L	a	b	ΔE
5,7	86,6	1,1	-10,9	7,3
7,6	84,5	-0,5	-12,0	9,1
9,4	84,4	1,8	-13,1	10,2
10,8	83,1	-1,8	-14,0	11,8
12,6	82,8	-0,6	-15,2	13,3
13,9	82,5	-3,1	-15,4	13,6
15,1	80,9	-2,5	-17,6	16,8
17,6	82,4	-2,0	-17,0	16,0
18,9	81,3	-2,1	-17,2	16,1
19,9	79,1	-3,2	-19,2	18,6

Wpływ E_j na współczynniki K/S [obliczane wg równania (5)], przedstawiono na rys. 2. Jak widać, pod wpływem energii wyładowań koronowych ($E_j \sim 20$ J · cm⁻²) współczynnik K/S rośnie, osiągając wartość ok. 10-krotnie większą niż w przypadku próbki niemodyfikowanej.

Obserwowane zjawisko świadczy o kwasowym charakterze warstwy wierzchniej modyfikowanych włókien,



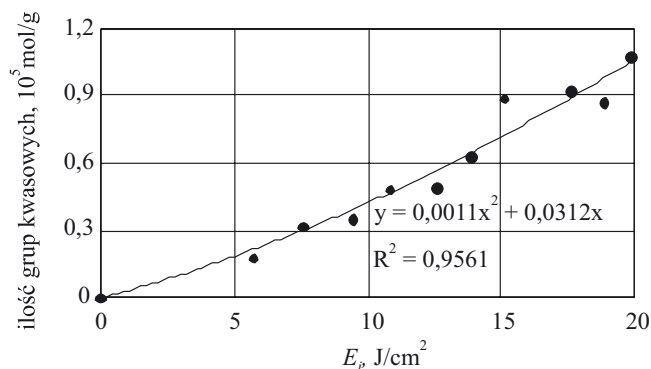
Rys. 2. Wpływ jednostkowej energii modyfikowania (E_j) na wartość współczynnika Kubelki Munka (K/S)

Fig. 2. Effect of unit energy (E_j) of modification on the value of Kubelka-Munk coefficient (K/S)

ponieważ zastosowany w badaniach błękit metylenowy wiąże się chemicznie jedynie z kwasowymi grupami funkcyjnymi.

Oznaczenie grup kwasowych

Zależność pH-metrycznie oszacowanej ilości grup kwasowych powstających w warstwie wierzchniej modyfikowanego materiału od zastosowanej jednostkowej energii wyładowań koronowych ilustruje rys. 3.



Rys. 3. Wpływ jednostkowej energii modyfikowania (E_j) na ilość grup kwasowych w warstwie wierzchniej badanych próbek.

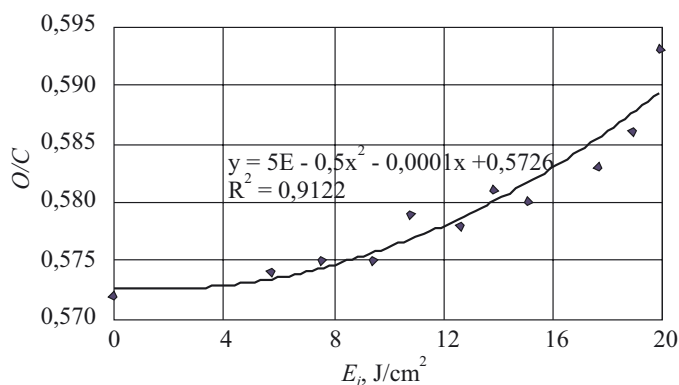
Fig. 3. Effect of unit energy (E_j) of modification on the concentration of acidic groups in the surface layers of the samples studied

Można stwierdzić, że wraz ze zwiększającą się wartością E_j następuje monotoniczny wzrost zawartości grup kwasowych w warstwie wierzchniej modyfikowanych próbek. Przebieg tej zależności można w przybliżeniu opisać za pomocą wielomianu drugiego stopnia (por. rys. 3). Uzyskane dane potwierdzają wyniki testu zabarwialności oraz doniesienia literaturowe [9, 10] dotyczące mechanizmu powstawania grup kwasowych w PET pod wpływem wyładowań koronowych w powietrzu.

Zawartość tlenu

Rysunek 4 przedstawia wpływ wartości E_j na zawartość tlenu (O/C) w warstwie wierzchniej modyfikowanych próbek. Zastosowanie większej jednostkowej energii wyładowań koronowych powoduje zwiększanie się O/C a zależność tę można aproksymować wielomianem drugiego stopnia (por. rys. 4). Maksymalny zaobserwowany względny wzrost O/C (liczony w stosunku do O/C próbki niemodyfikowanej) wynosi ok. 2,1 % i może być spowodowany powstawaniem w toku modyfikowania warstwy wierzchniej tkaniny grup kwasowych, a także innych grup tlenowych, jak np. $-OH$ lub $-CH=O$.

Wyznaczona doświadczalnie wartość O/C próbki niemodyfikowanej wynosi 0,572, a więc jest większa



Rys. 4. Wpływ jednostkowej energii modyfikowania (E_j) na zawartość tlenu (O/C) w warstwie wierzchniej badanych próbek

Fig. 4. Effect of unit energy (E_j) of modification on the oxygen content (O/C) in the surface layers of the samples studied

o ok. 0,039 od wartości O/C wynikającej ze składu ilościowego PET. Zjawisko to może być spowodowane procesami utleniania warstwy wierzchniej włókien PET podczas ich wytwarzania oraz składowania.

Istotnym rezultatem badań jest stwierdzenie, że w przedziale zastosowanych wartości E_j następuje utlenianie warstwy wierzchniej modyfikowanej tkaniny. Jednak odnotowana zmiana O/C jest tu obciążona błędem wynikającym z tego, że grubość warstwy emitującej promieniowanie X będące podstawą obliczeń, jest większa od grubości warstwy modyfikowanej za pomocą wyładowań koronowych.

Struktura geometryczna powierzchni

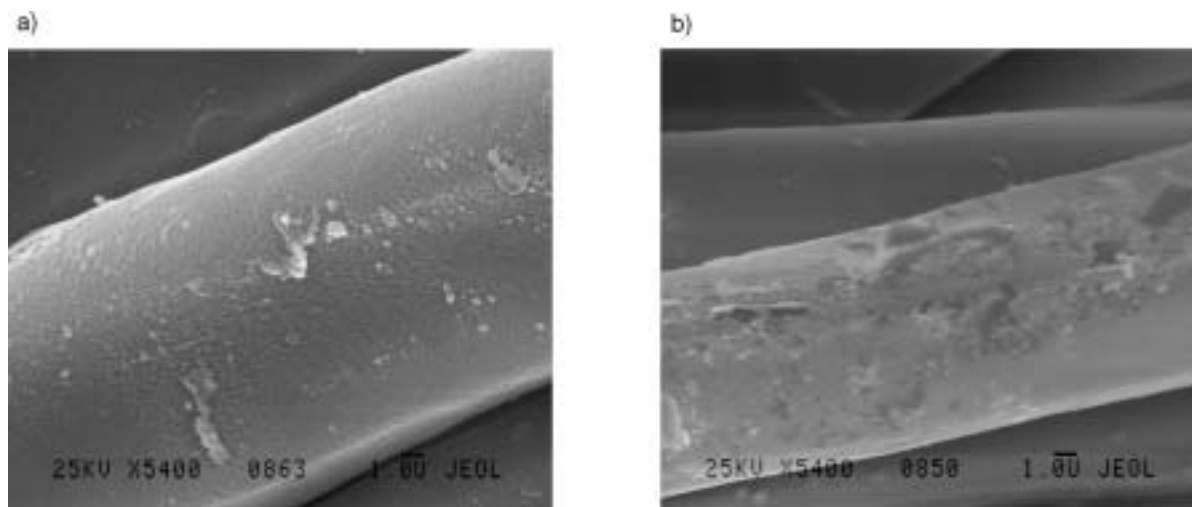
Przykładowe charakterystyczne obrazy SEM badanych włókien PET przedstawiono na rys. 5. Powierzchnia

włókna niemodyfikowanego (rys. 5a) jest gładka, z niewielkimi defektami strukturalnymi i prawdopodobnie drobnymi cząstkami zanieczyszczeń, natomiast powierzchnia włókna modyfikowanego za pomocą wyładowań koronowych (rys. 5b) ma wyraźnie zmienioną strukturę geometryczną. Widoczne są na niej ubytki materiału, kraterki o małej głębokości w stosunku do średnicy włókna oraz wypiętrzenia o nieregularnych kształtach i małej w stosunku do tej średnicy wysokości. Zmiany te mogły powstać zarówno wskutek ablacji materiału polimerowego zachodzącej pod wpływem plazmy koronowej, jak i uszkodzeń spowodowanych naprężeniami mechanicznymi, których przyczyną są lokalne wzrosty temperatury modyfikowanego materiału.

Aby ocenić, jaki wpływ mają zaobserwowane, opisane wyżej zmiany na wytrzymałość włókien, wykonano dodatkowo badania wytrzymałości na rozciąganie wg PN-ISO 527-1. Stwierdzono zmniejszenie wytrzymałości włókien modyfikowanych ($E_j = 19,9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) w stosunku do wytrzymałości włókien niemodyfikowanych: w kierunku wzdłużnym 1,7 % i w kierunku poprzecznym 5,3 %. Na tej podstawie można sądzić, że modyfikowanie wyładowaniami koronowymi tkaniny PET w przyjętych warunkach nie pogarsza w istotnym stopniu wytrzymałości na rozciąganie badanego materiału.

WNIOSKI

Wyniki badań potwierdziły słuszność przyjętej koncepcji konstrukcyjnej i funkcjonalnej zestawu urządzeń PZU przeznaczonego do modyfikowania warstwy wierzchniej włókienniczych materiałów polimerowych metodą wyładowań koronowych. Jedną z najważniejszych zalet tego zestawu jest duża równomierność wyładowań oraz brak strimerów o dużej mocy, co umożliwia uzyskiwanie efektów modyfikowania bez istotnych



Rys. 5. Obrazy powierzchni włókien materiału badanych próbek: a) włókno z próbki niemodyfikowanej; b) włókno z próbki modyfikowanej ($E_j = 19,9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Fig. 5. Images of the surfaces of the studied samples' fibers: a) fiber of a non-modified sample; b) fiber of a modified sample ($E_j = 19,9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$)

uszkodzeń modyfikowanego materiału. Korzystne efekty modyfikowania tkaniny z PET uzyskano stosując jednostkową energię wyładowań koronowych nieprzekraczającą wartości $22 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Stwierdzono, że pod wpływem wyładowań koronowych generowanych w PZU zachodzą korzystne zmiany właściwości modyfikowanej tkaniny z PET, a mianowicie:

— zwiększa się jej zwilżalność i swobodna energia powierzchniowa, zwłaszcza polarna składowa tej energii;

— ilość grup kwasowych powstających w warstwie wierzchniej tkaniny wzrasta do ok. $0,01 \text{ mmol/g}$, co jest porównywalne z efektem szczepienia powierzchniowego i wystarczające do nanoszenia na powierzchnię materiału różnych nanowarstw ochronnych;

— następuje wyraźne rozwinięcie powierzchni właściwej włókien, co nie powoduje istotnego zmniejszenia ich wytrzymałości na rozciąganie, a zatem nie pogarsza ich wartości użytkowej.

Efekty modyfikowania tkaniny z PET wyładowaniami koronowymi generowanymi za pomocą opracowanego przez nas zestawu urządzeń PZU są podobne do efektów uzyskiwanych przy użyciu dielektrycznych lub dyfuzyjnych wyładowań barierowych.

Badania sfinansowano z funduszu MNiSW w latach 2006—2009 jako Projekt Badawczy Rozwojowy nr 3 R08 035 01.

LITERATURA

1. Brzeziński S., Żenkiewicz M., Połowiński S., Kowalczyk D., Karbownik I., Lutomirski S., Malinowska G.: *Polimery* 2009, **54**, nr 6, 421.
2. Brzeziński S.: „Perspektywy zastosowań nanotechnologii we włókiennictwie w Polsce” w „Ekspertyza PAN: Analiza warunków i możliwości uruchomienia w Polsce produkcji nanomateriałów polimerowych”, Wydawnictwo IV Wydziału Nauk Technicznych PAN, Warszawa 2006, s.10—34.
3. Brzeziński S.: „Wybrane zagadnienia chemicznej obróbki włókna”, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 1999, tom II.
4. Wu S.: *J. Adhesion* 1973, **5**, 39.
5. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
6. Połowiński S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **103**, 1700.
7. Nourbakhsh S., Yazdanshenas M. E.: *Color. Technol.* 2008, **124**, 43.
8. Praca zbiorowa: „Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej” (red. Szummer A.), WNT, Warszawa 1994.
9. Shishoo R.: „Plasma technologies for textiles”, Woodhead Publ. Ltd., Cambridge 2007.
10. Ignatova M., Yovcheva T., Viraneva A., Mekishev G., Manolova N., Rashkov I.: *Europ. Polym.* 2008, **44**, 1962.

Otrzymano 23 X 2008 r.